

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **60173820 A**

(43) Date of publication of application: **07 . 09 . 85**

(51) Int. Cl. **H01F 41/22**
C01G 49/02
G11B 5/64
G11B 5/84
H01F 10/18

(21) Application number: **59027358**

(22) Date of filing: **17 . 02 . 84**

(71) Applicant: **NIPPON TELEGR & TELEPH CORP**
<NTT>

(72) Inventor: **ISHII OSAMU**
YOSHIMURA BUNICHI
OTANI YOSHIMITSU
TERADA AKIRA

**(54) MANUFACTURE OF VERTICAL ANISOTROPIC
MAGNETIZED FILM**

(57) Abstract:

PURPOSE: To give magnetic characteristics proper to vertical magnetic recording while obtaining the titled film having excellent abrasion-resistant characteristics and corrosion resistance by thermally treating the film of a thin-film mainly comprising iron oxide, to which osmium is added, while vertically applying a magnetic field.

CONSTITUTION: The film of a thin-film mainly comprising iron oxide, to which osmium is added, is thermally treated while vertically applying a magnetic field. An Os pellet is arranged on a target such as an iron

target, and an α -Fe₂O₃ film in which Os is added at a ratio only of a metallic element of 5.0atom% is prepared through corresponding sputtering in a mixed gas atmosphere at the ratio of 1:1 of argon to oxygen, and film thickness is brought to 0.1 μ m. The α -Fe₂O₃ film is heated for 1hr at 250°C in a hydrogen gas current and changed into Fe₂O₄, and heated for 4hr at 310°C in atmospheric air and turned into γ -Fe₂O₃. The Os added γ -Fe₂O₃ film is heated for 15min within a range of 350W400°C in atmospheric air again, and an external magnetic field of 10kOe is applied vertically to the film surface at that time.

COPYRIGHT: (C)1985,JPO&Japio

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-173820

⑤ Int. Cl. 4

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 昭和60年(1985)9月7日

H 01 F 41/22
C 01 G 49/02
G 11 B 5/64
5/84
H 01 F 10/18

7354-5E
7202-4G
7350-5D
7314-5D
7354-5E

審査請求 有 発明の数 1 (全5頁)

⑬ 発明の名称 垂直異方性磁化膜の製造方法

⑭ 特 願 昭59-27358

⑮ 出 願 昭59(1984)2月17日

⑯ 発 明 者 石 井 修 茨城県那珂郡東海村大字白方字白根162番地 日本電信電
話公社茨城電気通信研究所内
⑯ 発 明 者 吉 村 文 一 茨城県那珂郡東海村大字白方字白根162番地 日本電信電
話公社茨城電気通信研究所内
⑯ 発 明 者 大 谷 佳 光 茨城県那珂郡東海村大字白方字白根162番地 日本電信電
話公社茨城電気通信研究所内
⑯ 発 明 者 寺 田 章 茨城県那珂郡東海村大字白方字白根162番地 日本電信電
話公社茨城電気通信研究所内
⑰ 出 願 人 日本電信電話株式会社 東京都千代田区内幸町1丁目1番6号
⑱ 代 理 人 弁理士 光石 士郎 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

垂直異方性磁化膜の製造方法

2. 特許請求の範囲

- (1) オスミウムO₈を添加した酸化鉄を主成分とする薄膜の膜面に垂直に磁場を加えながら熱処理を施すことを特徴とする垂直異方性磁化膜の製造方法。
- (2) 上記酸化鉄をヘマタイト α -Fe₂O₃とし、水素気流中で加熱する上記熱処理を行なうことによりマグネタイトFe₃O₄を形成することを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の垂直異方性磁化膜の製造方法。
- (3) 上記酸化鉄をマグネタイトFe₃O₄とし、大気中で加熱する上記熱処理を行なうことによりマグヘマイト γ -Fe₂O₃を形成することを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の垂直異方性磁化膜の製造方法。
- (4) 上記酸化鉄をマグヘマイト γ -Fe₂O₃とし、大気中で加熱する上記熱処理を行なうことを

特徴とする特許請求の範囲第1項記載の垂直異方性磁化膜の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

<技術分野>

本発明は高記録密度磁気記録装置、特に磁気ディスクの磁性媒体として用いられる、膜面に垂直に磁気異方性を付与した酸化鉄薄膜の製造方法に関するものである。

<技術的背景と問題点>

膜面に垂直に磁気異方性を付与した磁性媒体を用い、膜面に垂直に磁化することで情報を記録するいわゆる垂直磁化記録方式は、記録密度が高くなる程記録磁化方向にビット形状が伸びた形になるため反磁界が減少し、記録磁化は安定化する。このため、従来用いられてきた膜面に沿って平行に磁気異方性を付与した面内磁化膜に比べ、高い記録密度が達成できることが判明している。この資料としては、(S. Iwasaki et al: IEEE Trans Magn., MAG-13(1977)1272)がある。

かかる垂直磁化記録方式に用いられる磁性媒体としては、従来コバルト・クロム合金やコバルト・ルテニウム合金等コバルト(Co)基合金金属膜が使われている。この資料としては、(S.Iwasaki et al; IEEE Trans Magn., MAG-14(1978)849, S.Hirono et al; Jpn. J. Appl. Phys. 20(1981)L571)がある。

このCo基合金薄膜は、面に垂直にC軸がそろった組織となつている。また、Coの結晶磁気異方性は一軸性であり、磁化容易軸はC軸なので、結局Co基合金薄膜は膜面に垂直に磁気異方性が付与される、いわゆる垂直異方性磁化膜である。因に、膜面に垂直に測定した場合の残留磁化の方が膜面に平行に測定した場合の残留磁化より大きい場合の垂直異方性磁化膜は特に垂直磁化膜とよばれる。

このような垂直異方性磁化膜であるCo基合金薄膜の欠点としては、この膜が金属膜であるために腐食しやすいものであり、しかも表面硬度が足りないことである。

<発明の目的>

本発明は、上述のCo基合金薄膜の欠点を除き、耐食性が高く又表面硬度の優れた酸化鉄薄膜につき、誘導磁気異方性を膜面に垂直に付与した垂直異方性磁化膜の製造方法の提供を目的とする。

<発明の構成>

かかる目的を達成する本発明は、オスミウム(Os)を添加した酸化鉄を主成分とする薄膜の膜面に垂直に磁場を加えながら熱処理を施すことを特徴とする。

<実施例>

実施例1

直径20mmの鉄(Fe)ターゲット上にオスミウム(Os)およびCoペレットを配置し、アルゴン(Ar)と酸素(O₂)が1:1の混合ガス雰囲気中で応応スパッタリングを行ないヘマタイト(α -Fe₂O₃)薄膜を基板上に形成する。スパッタリング方式は高周波二極スパッタ方式でありスパッタリング電力は300W、スパッタ雰囲気

気圧力は 2×10^{-2} Torrである。基板はガラス基板を用いている。膜中へのOs及びCo添加量はターゲット上のペレットの量を増減することで制御可能である。膜厚0.1 μ mの α -Fe₂O₃膜中にOsおよびCoが金属元素のみの比率で各々2.3及び3.6 at%添加した。ついで、この α -Fe₂O₃薄膜について以下の3種類の熱処理を施す。

- (1) 加湿した水素(H₂)気流中で250℃に1時間加熱し、マグネタイトFe₃O₄膜を得る。この際、膜面に垂直に外部磁場10 KOeを加える。
- (2) 加湿したH₂気流中で250℃に1時間加熱してFe₃O₄膜を得た後、大気中で310℃に4時間加熱してマグヘマイト(γ -Fe₂O₃)膜を得る。大気中で加熱する際に、膜面に垂直に外部磁場10 KOeを加える。
- (3) 加湿したH₂気流中で250℃に1時間加熱してFe₃O₄膜を得た後、大気中で310℃に4時間加熱して γ -Fe₂O₃膜を形成した。この

γ -Fe₂O₃膜面に垂直に10 KOeの外部磁場を加えながら、大気中で310℃に1時間加熱する。この処理では γ -Fe₂O₃の状態が保たれる。

以上に述べた3種類の熱処理を施した後、膜面に平行方向と垂直方向にヒステリシスループを測定した。各熱処理後の保磁力(Hc)および残留磁化(Mr)の値を表-1に示す。

表-1 2.3 at% Os + 3.6 at% Co
添加酸化鉄薄膜の磁気特性

熱処理条件	保 磁 力		残 留 磁 化	
	膜面に垂直 Hc \perp (Oe)	膜面に平行 Hc \parallel (Oe)	膜面に垂直 Mr \perp (Gauss)	膜面に平行 Mr \parallel (Gauss)
(1)磁場中で還元	1350	700	58	150
(2)磁場中で酸化	1900	1500	88	135
(3)磁場中で加熱	1800	1000	120	115

この炭-1から判明するように全ての試料において膜面に垂直方向の保磁力($H_c \perp$)の方が膜面に平行な保磁力($H_c \parallel$)よりも大きくなっており、垂直異方性磁化膜となつてゐることを示している。特に、熱処理(3)を施した場合には、膜面の垂直方向の残留磁化($M_r \perp$)も膜面に平行方向の残留磁化($M_r \parallel$)より大きくなつており、膜面に平行方向よりも垂直方向に磁化された方が安定な、いわゆる垂直磁化膜であることを示している。

実施例2

実施例1と同様の作製条件でOsのみを金属元素のみの比率で5.0 at%添加した α - Fe_2O_3 膜を作製した。膜厚は0.1 μm である。この α - Fe_2O_3 膜を加湿した水素気流中で250℃に1時間加熱し、 Fe_3O_4 とした後、大気中で310℃に4時間加熱して r - Fe_2O_3 とする。このOs添加 r - Fe_2O_3 膜について再度、大気中で250℃から680℃の範囲で15分間加熱する。なお、この際膜面に垂直に10 KOeの外部磁場を印加す

示す。 $H_c \perp$ と $M_r \perp$ は膜面に垂直に測定した保磁力と残留磁化を、 $H_c \parallel$ と $M_r \parallel$ は膜面に平行に測定した保磁力と残留磁化を各々示す。Os添加量が0.37~9.5 at%の範囲で $H_c \perp > H_c \parallel$ が成立し、垂直磁気異方性膜が得られている。特にOs添加量が3.5~9.5 at%の範囲では、 $M_r \perp > M_r \parallel$ が成立し、垂直磁化膜が得られている。なお、磁場中熱処理時の外部磁場が4 KOeの時も、同様の効果が得られた。

実施例4

表面を熱酸化した直径50 mmのシリコン(Si)円板を基板として用い、他の条件は実施例2と同様にしてOsを6%添加した0.2 μm 厚の r - Fe_2O_3 薄膜を形成した。この r - Fe_2O_3 薄膜面に垂直に外部磁場7 KOeを加えながら大気中で400℃に30分間加熱し、垂直磁化膜とした。この垂直磁化膜の磁気特性は以下の通りである。 $H_c \perp = 1400$ Oe, $H_c \parallel = 500$ Oe, $M_r \perp = 100$ Gauss, $M_r \parallel = 30$ Gauss。

このOs添加 r - Fe_2O_3 垂直磁化膜面に直径2.29

る。

第1図には保磁力(H_c)及び残留磁化(M_r)の磁場中熱処理温度依存性を示す。磁場中熱処理温度が350℃以上の場合には膜面に垂直に測定した H_c や M_r の方が膜面に平行に測定した H_c や M_r よりも大きく、垂直磁化膜が形成されている。

実施例3

実施例2と同一条件でOsを0~9.5 at%含む0.2 μm 厚さの α - Fe_2O_3 薄膜を形成した。この薄膜を加湿水素気流中で250~320℃に1時間加熱した後、大気中で310℃に4時間加熱し r - Fe_2O_3 を主成分とする薄膜を得た。X線回折によるとOsを9.5 at%添加した膜には r - Fe_2O_3 相以外に微量の α - Fe_2O_3 相が混在していることが確認されている。このOs添加 r - Fe_2O_3 薄膜を膜面に垂直に10 KOeの外部磁場を加えながら大気中で400℃に15分間加熱した。この磁場中熱処理後の r - Fe_2O_3 膜の保磁力(H_c)と残留磁化(M_r)のOs添加量依存性を第2図に

mmのMn-Znフェライト球を押しつけ、相対速度が1 m/secとなるようにディスクを回転させ、1000回通過後の媒体面の傷の深さを測定した。又、スパッタリング法で表面を熱酸化したSi基板上に81.3 at% Co-18.7 at% Cr垂直磁化膜を作製し、同様の摩耗試験を行なつた。Co-Cr膜の作製条件は以下の通りである。ターゲットは直径100 mmの81.3 at% Co-18.7 at% Cr円板、スパッタ雰囲気は 2×10^{-2} TorrのArガスであり、高周波電力200 Wを加えて0.2 μm 厚のCo-Cr膜を得た。このCo-Cr膜の磁気特性は $H_c \perp = 1700$ Oe, $H_c \parallel = 900$ Oe, $M_r \perp = 90$ Gauss, $M_r \parallel = 48$ Gaussである。第3図には、フェライト球の荷重と摩耗傷の深さの関係を示す。Os添加 r - Fe_2O_3 膜Aの摩耗深さはCo-Cr膜Bの約1/5と少ないことがわかる。

次に、上記の r - Fe_2O_3 膜とCo-Cr膜についてウインチエスター形のMn-Znフェライトヘッドを用い、記録再生特性を評価した。ヘッドのコア幅は70 μm 、コイル巻数は20回、ギヤ

ツブ長さは $0.3 \mu\text{m}$ であり、周速 5 m/sec で測定した。この時のヘッド浮上量は $0.05 \mu\text{m}$ である。孤立波再生出力の $1/2$ の出力が得られる記録密度 (D_{50}) は $r\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 膜が 3200 FRPM (Flux Reversals per Millimeter)、 Co-Cr 膜が 3170 FRPM であつた。即ち、本発明による $r\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 垂直磁化膜は、従来用いられてきた Co-Cr 垂直磁化膜とはほぼ同等の記録密度が得られることが確認された。

最後に、上記の Os 添加 $r\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 薄膜と Co-Cr 薄膜を、湿度 90% 、温度 80°C の雰囲気中に 100 日間放置し、耐候性を調べた。 Os 添加 $r\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 薄膜では腐食等の兆候は目視によつても光学顕微鏡観察によつても認められなかつたが、 Co-Cr 膜では 1 cm 当り $2 \sim 3$ 箇所の腐食が認められた。

<発明の効果>

以上説明したように、本発明によつて作製された Os 添加酸化鉄の垂直異方性磁化膜は、垂直磁気記録に適した磁気特性を有すると同時に、

従来用いられてきた Co-Cr 膜等の金属薄膜と比べ、耐摩耗特性や耐食性に優れる等、実用に供する場合の信頼性を著しく向上させる利点がある。

4. 図面の簡単な説明

第1図は磁場中熱処理温度と保磁力 (H_c) 及び残留磁化 (M_r) の関係を示すグラフ、第2図は Os 添加量と磁場中熱処理後の保磁力 (H_c) 及び残留磁化 (M_r) の関係を示すグラフ、第3図はフェライト球圧子荷重と摩耗キズ深さの関係を示すグラフである。

図中、

$M_r \perp$ は膜面垂直方向残留磁化、

$M_r \parallel$ は膜面平行方向残留磁化、

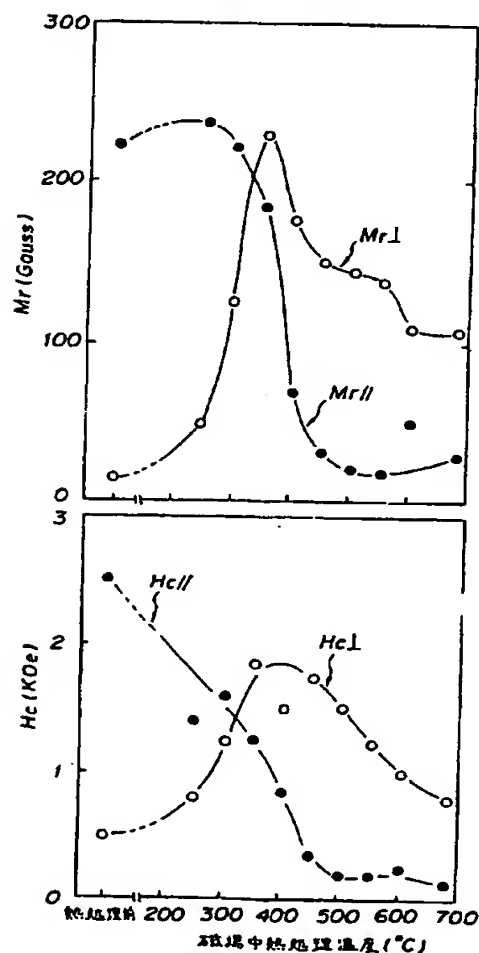
$H_c \perp$ は膜面垂直方向保磁力、

$H_c \parallel$ は膜面平行方向保磁力である。

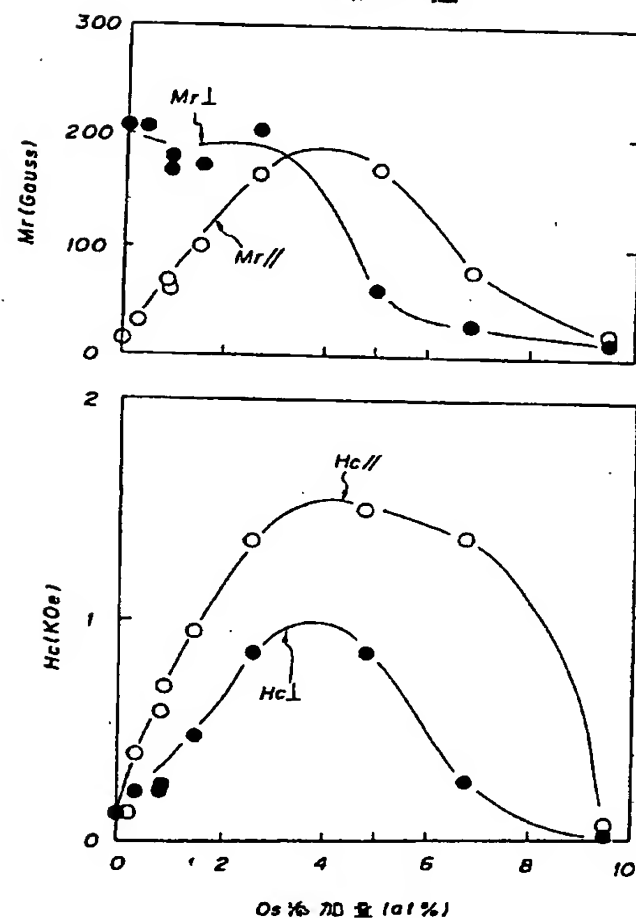
特許出願人 日本電信電話公社

代理人 弁理士 光石 士郎 (他1名)

第1図



第2図



第 3 図

